

MÁRIO JORGE SALDANHA GOMES

REARRANJOS 3-AZA-COPE DE *N*-ALIL-*N*-SILILOXI ENAMINAS

Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Doutor em Química, Especialidade de Química Orgânica, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

Lisboa, 2005

RESUMO

O rearranjo [3,3]-sigmatrópico térmico (180°C) de diferentes *N*-alil-*N*-sililoxi enaminas foi estudado. Os respectivos produtos de rearranjo (éteres de óxima) foram obtidos com rendimentos elevados (80%). A regiosselectividade, [3,3] vs [1,3], e a diastereosselectividade do processo foram elevadas, superior a 99 % e aproximadamente 80 %, respectivamente. Foi demonstrada a importância do grupo sililoxilo na promoção do rearranjo face a substratos sem este tipo de substituição.

Posteriormente, foi estudada a possibilidade de aceleração aniónica deste tipo de rearranjo por formação de oxianião ligado ao átomo de azoto. A estratégia seguida para a formação do mesmo, consistiu na *O*-dessililação de diferentes *N*-alil-*N*-sililoxi enaminas tendo-se obtido as nitronas correspondentes ou produtos de ciclização. Num exemplo envolvendo um derivado de isoxazole-5-(2H)-ona foi observado um aumento de velocidade do rearranjo por reacção com ião etoxilo. Este aumento de velocidade foi atribuído à abertura de anel do N-O éster cíclico para o N-oxianião, seguida de rearranjo e posterior fecho.

Métodos alternativos de aceleração do rearranjo por geração de carga positiva, parcial ou completa, no átomo de azoto levaram apenas à dessililação das *N*-alil-*N*-sililoxi enaminas.

ABSTRACT

[3,3]-sigmatropic rearrangement of a variety of N-allyl-N-silyloxy enamines was studied. The corresponding rearrangement products (oxime-ethers) were obtained in high yields (80%). High regioselectivity, [3,3] vs [1,3] (> 99 %) and in appropriate cases, diastereoselectivity (80%) were observed.

The importance of the silyloxy group in promoting the rearrangement, in relation to substrates lacking this functionality, is underlined.

The possible anionic acceleration of the rearrangements was next examined by O-desilylation the N-silyloxy group bonded to the nitrogen. Attempted generation of these species however, was found to lead either to the corresponding nitrones or to cyclization products. In one particular example involving an isoxazol-5-(2H)-one derivative rate enhancement of rearrangement was indeed observed with ethoxide ion. It is tentatively attributed to ring opening of the cyclic N-O ester to the N-oxyanion ethyl ester followed by rearrangement and subsequent reclosure.

Alternative methods to accelerate the process by generating a partial or complete positive charge on the nitrogen atom led only to desilylation.